

METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF FLUORINATED POLYMER FILM**Publication number:** JP5043721**Publication date:** 1993-02-23**Inventor:** TAKEDA MASAOKI; DEGUCHI YUKICHI**Applicant:** TORAY INDUSTRIES; TORAY GOSEI FILM KK**Classification:****- international:** C08J7/00; C08L27/12; C08J7/00; C08L27/00; (IPC1-7):
C08J7/00; C08L27/12**- european:****Application number:** JP19910208331 19910820**Priority number(s):** JP19910208331 19910820**Report a data error here****Abstract of JP5043721**

PURPOSE: To modify the surface of a fluorinated polymer film so as to provide a film, excellent in adhesion and useful as a corrosion-resistant material, etc., by treating the fluorinated film under specific conditions such as discharge. **CONSTITUTION:** The surface of a fluorinated polymer film such as polytetrafluoroethylene is modified by discharge obtained by applying a high voltage across an electrode for applying the high voltage and a counter electrode for supporting a material to be treated. In the process, the film is treated in a gas atmosphere containing $\geq 70\text{mol}\%$ one or more rare gases selected from He, Ne, Ar, Kr and Xe, $0.02\text{-}10\text{mol}\%$ CO_2 and one or more of hydrocarbons such as ethane expressed by the formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (n is 1-4) in a molar amount of at least ≥ 2 times based on the CO_2 under $100\text{-}1000\text{Torr}$, preferably $600\text{-}900\text{Torr}$ pressure.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-43721

(43) 公開日 平成5年(1993)2月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 3	7258-4F		
	C E W	7258-4F		
// C 0 8 L 27:12		9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-208331	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)8月20日	(71) 出願人	591067886 東レ合成フィルム株式会社 大阪府高槻市桜町1番5号
		(72) 発明者	武田 正明 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	出口 雄吉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(74) 代理人	弁理士 香川 幹雄

(54) 【発明の名称】 フッ素フィルムの表面改質方法

(57) 【要約】

【目的】 接着性に優れたフッ素フィルムを提供する、表面改質方法を提供する。

【構成】 高圧印加電極と被処理物を支持する対向電極との間に高圧を印加することによって得られる放電によってフッ素フィルムの表面を改質するに際し、He、Ne、Ar、Kr、Xeから選ばれる少なくとも1種の希ガスを70モル%以上、CO₂を0.02モル%以上10モル%以下、かつ化学式C_nH_{2n+2} (n=1~4の整数)で示される炭化水素のうち少なくとも1種を少なくともCO₂の2倍モル以上をそれぞれ含むガス雰囲気中、100~1000 Torrの圧力下に処理する。

【効果】 実用上十分な接着力を持つフッ素フィルムが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高圧印加電極と被処理物を支持する対向電極との間に高圧を印加することによって得られる放電によってフッ素フィルムの表面を改質するに際し、He、Ne、Ar、Kr、Xeから選ばれる少なくとも1種の希ガスを70モル%以上含み、かつCO₂を0.02モル%以上10モル%以下含み、かつ化学式C_nH_{2n+2}（n=1～4の整数）で示される炭化水素のうち少なくとも1種を少なくともCO₂の2倍モル以上含むガス雰囲気中、100～1000 Torrの圧力下に処理することを特徴とするフッ素フィルムの表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素フィルムの表面改質方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 今日、フッ素フィルムは、耐蝕材料、ライニング材料、絶縁材料、電線被覆材料など様々な分野で利用されてきているが、その接着性の悪さが問題になっている。このためコロナ放電処理、プラズマ処理、化学エッチング処理、サンドブラスト処理など様々な表面改質方法が検討されている。特にコロナ放電処理、プラズマ処理というドライプロセスは、洗浄工程などが必要でなく、有効な表面改質方法である。

【0003】 さて、フッ素フィルムに対しては、いくつかの表面改質方法が提案されている。

【0004】 米国特許第3,296,011 には、グリシジルメタクリレート、ヘキサンなどの有機化合物を含むガス中でコロナ放電処理する方法が提案され、また特公昭49-12900にはアセトン蒸気中でコロナ放電処理する方法が開示されている。

【0005】 一方、特開平1-146930には、1～1000 TorrのC_nH_{2n+2}（n=1～8）を1モル%以上含むガス雰囲気中で、低温プラズマ処理する方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、コロナ放電処理による方法では、フッ素フィルムの表面が改質され、接着性が向上するが、以下の欠点がある。

【0007】 経時変化による接着力低下が大きく、特に高温高湿下や、紫外線照射に際して劣化が激しい。

【0008】 フッ素フィルムについては、片面のみを改質し、もう一方はフッ素フィルムそのものの特性を生かしておきたいという要求が大きい。しかしこれらの処理では、処理面の裏面がまばらに処理されるという、いわゆる裏写り現象がしばしば生じる。

【0009】 表面処理によって、フッ素の融点以下での熱融着性が発現するが、その温度がまだ高く、実用的でない。例えば、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体では240℃程度で熱融着するが、実際には2

20℃以下での使用が望まれている。

【0010】 一方、特開平1-146930の方法によれば、経時変化が少なく、裏写りがなく、また200℃以下での熱融着性、その他の接着性が得られるが、ポリイミドシーラント用途のように、ポリイミドとフッ素フィルムを貼り合わせた後、フッ素の融点以上に加熱して融着させる、すなわちフッ素フィルムを熱融着材として用いる場合は、融着後のポリイミドとフッ素フィルムとの接着力が十分に得られないという問題がある。

【0011】 本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたものであり、その目的は、ポリイミドシーラント用途で十分な接着性の得られる、フッ素フィルムの表面処理方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、高圧印加電極と被処理物を支持する対向電極との間に高圧を印加することによって得られる放電によってフッ素フィルムの表面を改質するに際し、He、Ne、Ar、Kr、Xeから選ばれる少なくとも1種の希ガスを70モル%以上含み、かつCO₂を0.02モル%以上10モル%以下含み、かつ化学式C_nH_{2n+2}（n=1～4の整数）で示される炭化水素のうち少なくとも1種を少なくともCO₂の2倍モル以上含むガス雰囲気中、100～1000 Torrの圧力下に処理することを特徴とするフッ素フィルムの表面改質方法により達成される。

【0013】 本発明に於いて使用されるフッ素フィルムとしては、4フッ化エチレン（PTFE）、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体（FEP）、4フッ化エチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（PFA）、エチレン-4フッ化エチレン共重合体（ETFE）、3フッ化塩化エチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン（PVDF）などフッ素系モノマーの重合体および共重合体、あるいはこれらのモノマーとフッ素系以外のモノマーとの共重合体、さらにはこれらの重合体と他の高分子化合物との混合物などを挙げることができる。なかでも、PTFE、FEP、PFA、ETFEなどが好ましい。

【0014】 本発明において放電は、100～1000 Torrのガス雰囲気中で、高圧印加電極とフィルムを支持する対向電極との間に高周波高電圧を印加することによって形成される。

【0015】 放電を行なう雰囲気中の圧力は100～1000 Torrの範囲であるが、より好ましくは600～900 Torrの圧力範囲がよい。圧力が100 Torr未満では高度の真空排気装置が必要であり、1000 Torr以上では放電が開始しにくくなる。

【0016】 高圧印加電極の形状は、任意のものが用いられるが、棒状のものが好ましい。ガス雰囲気中、100 Torr以上の場合、放電がアーク放電に移行しやすいので、電極を誘電体で被覆するのが好ましい。誘電体

はガラス、セラミックス、ゴムなど任意のものが用いられる。誘電体被覆厚みは、0.1~5mm、より好ましくは0.5~3mmである。厚みが0.1mmより薄いと絶縁破壊を起こしやすく、また5mmより厚いと放電に高い電圧が必要なため電極が破損しやすい。

【0017】高圧印加電極は、中空構造にして冷却するのが好ましく、内部を流す冷媒としては水、空気、フロンなどが挙げられるが水が好ましい。

【0018】フィルムを支持する対向電極の形状は、フィルムが密着する構造ならば任意のものが用いられるが、長尺のフィルムを連続して処理する場合は、フィルムを搬送自在に支持できるドラム状電極が好ましい。その大きさは、例えば前記棒状高圧印加電極の直径の2倍以上の直径を持つようにするのがよい。ドラム状電極の少なくとも放電の形成される部分は高圧印加電極と同様に誘電体で被覆することが重要であり、厚さ、材質など高圧印加電極と同様のものが使用される。

【0019】高圧印加電極とフィルムを支持する対向電極とは同数である必要はなく、対向電極1個に対し、高圧印加電極を2個以上設けるのがよい。

【0020】電極間の間隙は、0.1~10mmに設定するのがよく、好ましくは0.5~5mmに設定するのがよい。間隙が0.1mmより短いと間隙の精度を出すのが困難になり、また10mmより広いとアーク放電に移行しやすくなるので大きい電力を投入できないため好ましくない。

【0021】高圧印加電極に印加する高電圧の周波数は特に限定されないが、20kHz~55MHzの範囲で選択するのが好ましく、より好ましくは50kHz~500kHzである。

【0022】対向電極は接地してもよいし、あるいは該電極を大地より浮かし、高電圧電源の高電圧電極との結線端子の対となる出力端子と結線してもよい。

【0023】また、高電圧電源は整合回路を持っているのが好ましい。

【0024】本発明において、雰囲気ガスのガス組成は極めて重要であり、希ガスとC、H_{2n+2} (n=1~4) とCO₂の3成分からなる。

【0025】C、H_{2n+2}化合物は、n=1~4のものが単体または混合して用いられるが、好ましくはn=1、2のCH₄およびC₂H₆の単体または混合ガスである。

【0026】雰囲気ガスは希ガスを70モル%以上、好ましくは80モル%以上含むことが重要である。70モル%未満では、放電領域が狭くなり、また火花放電となりやすいため、十分な効果が得られなかったり、処理むらとなったりするため好ましくない。

【0027】用いられる希ガスとしては、Ar、Ne、He、Kr、Xeから選ばれる単体または混合ガスが挙げられるが、Ar、Heが好ましく、より好ましくはA

r単体である。

【0028】本発明において、CO₂の含有量が重要であり、その範囲は0.02モル%以上10モル%以下、好ましくは0.05モル%以上3モル%以下である。

【0029】またC、H_{2n+2}の含有量は、少なくともCO₂の2倍以上であることが重要である。C、H_{2n+2}とCO₂の組成割合でみると、C、H_{2n+2}とCO₂の組成比C、H_{2n+2}/CO₂の値が2以上50以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは3.3以上30以下の範囲である。

【0030】残留ガスや、随伴ガスとして処理ガス中に含まれるO₂濃度は低ければ低いほどよく、500ppm以下、好ましくは300ppm以下であるのがよい。

【0031】処理強度としては10~1000W・min/m²の処理電力密度で処理するのがよく、より好ましくは50~500W・min/m²の処理電力密度で処理するのがよい。ここで処理電力密度とは、放電に投入した電力と時間の積を放電面積で割った値であり、長尺フィルムの処理の場合は投入電力を放電部分の幅(電極長さ)とフィルムの処理速度で割った値である。

【0032】次に本発明の実施装置の1例を示すが、もちろんこれに限定されない。

【0033】図1において、大気中にある送り出しロール2より送り出されたフィルム1は簡単なシール部を経て処理室9へはいる。処理室9はガス供給装置8より供給されるガスで所定のガス雰囲気中に保たれている。処理室9でフィルムは、高圧印加電極3に印加された高電圧によって放電処理され、また大気中に出て巻取ロール7に巻き取られる。

【0034】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0035】(1) 接着力の測定

処理したフッ素フィルムの処理面とポリイミドフィルムを重ね合わせて、ロールラミネーターで貼り合わせた。ラミネート温度は200℃、ラミネート速度は2m/minとした。

【0036】次いで、ラミネートフィルムのフッ素フィルム面同志をホットプレス装置で熱接着した。プレス条件は、プレス温度350℃、プレス圧3kg/cm²、プレス時間20秒とした。

【0037】次いで、熱接着したフィルムを10mm幅に切り、万能引張試験機(東洋ボールドウィン製、テンシロン)を用いてT剥離する時の接着力を測定した。引張速度は200mm/minとした。

【0038】実施例1~5、比較例1~5

厚さ12μmのFEPフィルム(東レ合成フィルム(株)製、“トヨフロン”)を表1、2に示す条件で、図の装置を用いて大気圧下のガス雰囲気中で処理した。高圧印加電極は、厚さ1mmのガラスを被覆した内部を水

で冷却した鉄管を用い、ドラム状電極は、厚さ1mmシリコーンゴムを被覆したものを用了。また電極間距離は、1mmとした。用いた高周波電源の周波数は、110kHzである。

【0039】接着力を評価した結果を表1、2に示す。

表1、2から明らかなように、実施例1～5では、32*

*0g/cm以上の実用上十分な接着力が得られたのに対して、比較例1～5では、0～200g/cmの弱い接着力しか得られなかった。

【0040】

【表1】

表1

	ガス組成 (モル%比)	CH ₄ /CO ₂	処理強度 (W・min/m ²)	接着力 (g/cm)
実施例1	Ar/CH ₄ /CO ₂ =99/0.93/0.07	13.4	240	360
2	Ar/CH ₄ /CO ₂ =95/4.68/0.32	15.6	240	350
3	Ar/C ₂ H ₆ /CO ₂ =99/0.93/0.07	13.4	240	350
4	Ar/C ₂ H ₆ /CO ₂ =99/0.87/0.13	6.7	240	360
5	He/CH ₄ /CO ₂ =99/0.93/0.07	13.4	240	340

【0041】

【表2】

表2

	ガス組成 (モル%比)	CH_4/CO_2	処理強度 ($\text{W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$)	接着力 (g / cm)
比較例1	$\text{Ar} / \text{CH}_4 / \text{CO}_2$ $= 95 / 3.33 / 1.75$	1.9	300	200
2	$\text{Ar} / \text{CH}_4 / \text{CO}_2$ $= 95 / 2.5 / 2.5$	1.0	300	60
3	$\text{Ar} / \text{CH}_4 / \text{CO}_2$ $= 95 / 5 / 0$	—	300	0
4	$\text{Ar} / \text{CH}_4 / \text{CO}_2$ $= 99.8 / 0.19 / 0.01$	19.0	240	180
5	$\text{Ar} / \text{CH}_4 / \text{CO}_2$ $= 70 / 15 / 15$	1.0	300	100

【0042】

【発明の効果】本発明は上述のごとく構成したので、フッ素フィルムの安定した表面改質効果、特にフッ素フィルムを熱接着材として用いた時のポリイミドフィルムなどとの接着性の向上効果を得ることができる。

【0043】このような効果が得られる理由は明らかではないが、放電処理によりフッ素フィルム表面のフッ素原子の引き抜き反応が起こり、また CH_4 、 CO_2 によりその表面に適当な官能基が生成するために、接着性向上効果が得られるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための装置の1例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 30 : 高圧印加電極
4 : 対向電極
5 : 高周波高圧電源
6 : 整合回路
9 : 処理室

【図1】

